N81-27220

From Proceedings of the 11th Lunar and Planetary Symposium

TM-76590

Studies on Chemical Evolution Using Carbon Suboxide

IN JAPANESE

Hiroshi Yanagawa and
Fujio Egami

July 1978

AT81-46

Studies on Chemical Evolution Using Carbon Suboxide

Hiroshi Yanagawa and Fujio Egami

Mitsubishi-Kasei Institute of Life Sciences,
11 Minamiooya, Machida-shi, Tokyo 194, Japan

Abstract

A preliminary study of chemical evolution using carbon suboxide has been carried out in a modified sea medium. Carbon suboxide monomer, C_3O_2, has been prepared by dehydration of malonic acid with phosphorus pentoxide at 140°C. Carbon suboxide polymer has been prepared by standing trapped carbon suboxide monomer at room temperature for 2 days. Carbon suboxide polymer reacts with hydroxylamine in a modified sea medium at 105°C for 5 days to give glycine and lysine, but the monomer does not yield any amino acids under the same condition. In addition, carbon suboxide polymer reacts with urea in a modified sea medium to afford unidentified compound with maximum absorption spectrum at 258 nm, while the monomer does not react with urea at all. The spectrum is similar to those of barbituric acid or uracil.

These results suggest that biomolecules such as amino acids or nucleic acid bases might have been formed from carbon suboxide polymer in the primeval sea.

はじめに

原始地球の大気については従来メタン、水素、アンモニア、水からなるとする還元的大気説と一酸化炭素、二酸化炭素、窒素、水からなるとする酸化大気説の二つの考え方があつた。ミラー、ユーレイの実験以来、還元的大気説が有力であつた。しかしながら最近、松尾(1)、小嶋(2)、清水(3)らによつて酸化大気説が有力視されてきた。清水(4)は原始地球の大気に存在した一酸化炭素は紫外線によつてカーボンサブオキサイド（C_3O_2）に変化し、更にポリマーになつて原始の海に蓄積したと考え、カーボンサブオキサイドポリマーが地球上の始原物質になり得る可能性を示唆した。一方 Oyamaはバイキングのガス交換実験で放出された酸素は火星の土の表面上で光解離した炭酸ガスから生成したカーボンサブオキサイドポリマーの存在を考えるとよく説明出来ることを示し、もし火星に水があつたならばカーボンサブオキサイドポリマーから有機物が生成したかもしれないと述べた(5)。しかしながら、カーボンサブオキサイド自身そんなに目新しい化合物ではなく、古く *1906* 年に Dielsによつて見い出されている(6)。カーボンサブオキサイドは沸点 *6.8*℃、融点 *-107*℃で酸、塩基触媒の存在下で容易にポリマーに変化する。ポリマーの低重合体は淡黄色であるが重合が進むに従つて赤色から赤褐色に変化する（図1）。カーボンサブオキサイドの代表的な反応例としては求核試剤との反応が知られている（図2）。すなわち、水と反応してマロン酸を与え、アルコール、フエノール、チオールと反応してそれぞれのエステルを与え、アミンと反応してアミドになる。もう一つはマロン酸あるいはカーボンサブオキサイド自身と反応してポリ（α-ピロン）を与える反応である。

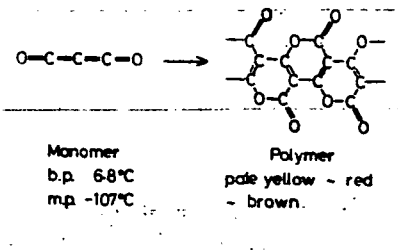

Fig.1. Structure of carbon suboxide.

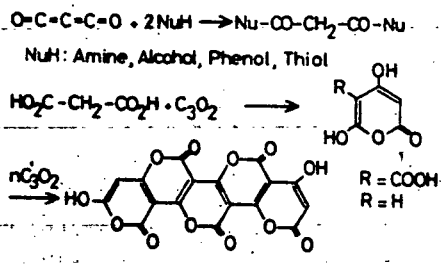

Fig.2. Reaction of carbon suboxide.

しかしながらカーボンサブオキサイドポリマーから生体分子、特にアミノ酸や核酸を合成した例は全く見当らず、カーボンサブオキサイドと尿素からバルビツール酸が合成された例が一つあるのみである(7)。このような背景のもとに我々は"カーボンサブオキサイドは地球上の生命の始原物質であつたのかどうか"を実験的に確めるために、修飾海水中でカーボンサブオキサイドポリマーから生体分子、特にアミノ酸と核酸の生成について予備的に調べた。本報告ではその結果について述べる。

カーボンサブオキサイドのモノマーとポリマーの調製

従来カーボンサブオキサイドの調製法は4つ知られている。すなわち①マロン酸を五酸化リン存在下で140-150℃で加熱する方法、収率23%位、②0.0-ジアセチル酒石酸無水物を600-700℃で熱分解する方法、収率46-68%、③オキザル酢酸ジエチルエステルを無水酢酸の存在下850-880℃で熱分解する方法、収率48%位、④二臭化マロン酸塩化物をエーテル中で亜鉛と共に還流させる方法、収率80%。我々は他の化合物のコンタミが少く、簡便な方法である①の方法に従つてカーボンサブオキサイドを調製した。すなわち、マロン酸20g、珪砂40g、五酸化リン200gの混合物を1ℓのナス型フラスコに入れ100mlの耐圧ガラス管と連結し、真空ポンプで0.5-1mmHgの減圧にする。この状態で2時間放置した後ナス型フラスコをシリコーンの油浴(140℃)に入れ、耐圧ガラス管も液体窒素に浸す。4時間反応させると耐圧ガラス管中に3-4mlの無色のカーボンサブオキサイドをトラップすることが出来た。この状態で耐圧ガラス管のコックを閉め、室温に2日間放置すると黄色～黄赤色のカーボンサブオキサイドポリマーが得られた。以上のようにして調製したカーボンサブオキサイドのモノマーとポリマーを以下の実験に用いた。修飾海水中の組成は0.01M $MgSO_4 \cdot 7aq$、0.01M $CaCl_2$、0.01M K_2HPO_4、各々0.1mMの Fe(NO_3)$_3$、Na_2MoO_4、$ZnCl_2$、$Cu(NO_3)_2$、$CoCl_2$、

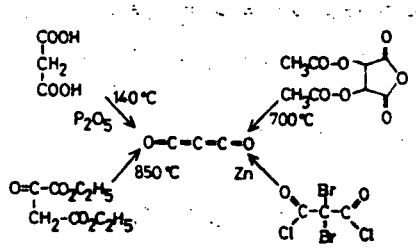

Fig.3. Preparation of carbon suboxide

$MnCl_2$、pH6.0 である。

カーボンサブオキサイドポリマーとヒドロキシルアミンの修飾海水中での反応

カーボンサブオキサイドポリマーとヒドロキシルアミンを105℃で反応させるとグリシンとリジンが得られた(図4)。酸加水分解後のグリシンの量は反応5日目ですでに最高に達しており25日まで反応させてもほとんど増加しなかつた。リジンの生成も反応5日目で最高を示し、それ以後急激に減少した。この減少はリジンがカーボンサブオキサイドポリマーと反応して酸分解に抵抗性の化合物に変化してしまつたことに起因するのではないかと考えられる。カーボンサブオキサイドのモノマーとヒドロキシルアミンを修飾海水中で25℃と105℃で反応させたがいずれもカーボンサブオキサイドの加水分解によつてマロン酸が生成しただけでアミノ酸の生成は全く認められなかつた。

カーボンサブオキサイドポリマーと尿素の修飾海水中での反応

カーボンサブオキサイドポリマーと尿素を105℃で反応させると258nmに吸収極大をもつ物質が生成した。バルビツール酸(max. 258nm)やウラシル(max. 259.5nm)がこの付近に吸収極大をもつのでピリミジン骨格をもつ化合物が生成したのかもしれない。カーボンサブオキサイドのモノマーと尿素を105℃で反応させても258nmに吸収極大のスペクトルを有する物質は全く生成せず、カーボンサブオキサイドの加水分解によるマロン酸のみが得られた。カーボンサブオキサイドはアセトン中では分解せず尿素と反応してバルビツール酸を与えることが知られている(7)。

おわりに

以上述べたようにカーボンサブオキサイドポリマーはヒドロキシルアミンと修飾海水中で反応してグリシンとリジンのアミノ酸を生成し、尿素と反応して核酸様物質を生成することが明らかになつた。したがつてこれらの結果はカーボンサブオキサイドポリマーが、30数億年前原始の海に蓄積し、前生物的に生体分子に変化して行つた可能性を示唆しているものと思われる。

References

1) S. Matsuo, in Origin of Life, (H. Noda, ed.), pp.21, Japan Scientific Societies Press, Tokyo, 1978

2) Y. Hamano and M. Ozima, in Origin of Life (H. Noda, ed.), pp.29, Japan Scientific Societies Press, Tokyo, 1978

3) M. Shimizu, in Origin of Life, (H. Noda, ed.), pp.35, Japan Scientific Societies Press, Tokyo, 1978

4) M. Shimizu, ISAS Res. Note, No.45 (1977)

5) V. Oyama, The Viking lader gas exchange experiment and the surface chemistry of Mars, A report submitted to 2nd ISSOL Conference, Kyoto, April, 1977

6) O. Diels and B. Wolf, Ber., 39, 689 (1906)

7) L.B. Dashkevich and V.M. Siraya, Zh. Obshch. Khim., 32, 2330 (1962)